

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年8月1日 (01.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/059209 A1

(51) 国際特許分類7: C08L 79/08, C08K 5/00, C23C 18/20, H01B 5/14, 13/00, H05K 1/03

津市 大江一丁目1番45号 東レエンジニアリング 株式会社内 Shiga (JP). 伊藤 釣司 (ITO, Koji) [JP/JP]; 〒 520-0865 滋賀県 大津市 南郷2丁目38-18 Shiga (JP). 小山 稔 (OYAMA, Minoru) [JP/JP]; 〒 253-0005 神奈川県 茅ヶ崎市 松風台11-13 Kanagawa (JP). 鈴木 篤 (SUZUKI, Atsushi) [JP/JP]; 〒 350-0833 埼玉県 川越市 芳野台1丁目103番54 レイテック株式会社内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/11613

(22) 国際出願日: 2001年12月28日 (28.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-16339 2001年1月24日 (24.01.2001) JP

(74) 代理人: 小川 信一, 外 (OGAWA, Shin-ichi et al.); 〒 105-0001 東京都 港区 虎ノ門1丁目22番13号 秋山ビル 小川・野口・斎下特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レエンジニアリング株式会社 (TORAY ENGINEERING COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒 530-0005 大阪府 大阪市 北区 中之島3丁目4番18号 三井ビル2号館 Osaka (JP).

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 泉田 信也 (IZUMIDA, Shinya) [JP/JP]; 〒 520-2141 滋賀県 大

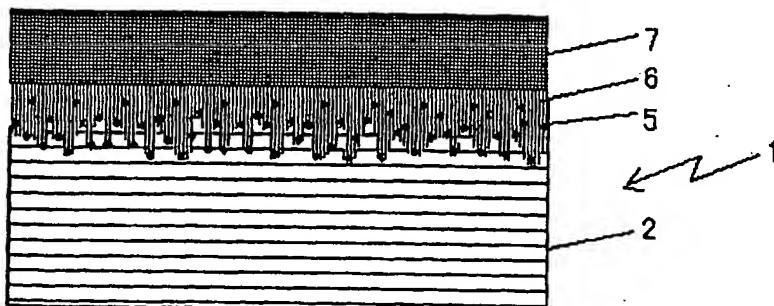
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: POLYIMIDE RESIN PRECURSOR SOLUTION, LAMINATES FOR ELECTRONIC COMPONENTS MADE BY USING THE SOLUTION AND PROCESS FOR PRODUCTION OF THE LAMINATES

(54) 発明の名称: ポリイミド樹脂前駆体溶液、その溶液を用いた電子部品用基材、およびその基材の製造方法



precursor layer into a polyimide resin layer through imidation by heating either after or before the formation of a surface plating layer. The invention provides laminates for electronic components which are extremely improved in adhesion to metal layers without impairing the characteristics inherent in the substrate and are excellent in insulating properties, and a polyimide resin precursor resin solution to be used in the production of the laminates.

(57) Abstract: Laminates for electronic components are produced by applying a polyimide resin precursor solution containing a palladium compound on a polyimide substrate, drying the resulting coating to form a polyimide resin precursor layer, irradiating this layer with ultraviolet rays in the presence of a hydrogen donor to form nuclei for primer plating, forming a metal primer layer by electroless plating, and converting the polyimide resin

WO 02/059209 A1

[続葉有]



---

(57) 要約:

ポリイミド基材上にパラジウム化合物を含有するポリイミド樹脂前駆体溶液を塗布・乾燥させてポリイミド樹脂前駆体層を形成し、次いで水素供与体の存在下において紫外線を照射しメッキ下地核を形成した後、無電解メッキ処理によりメッキ下地金属層を形成し、さらに表面メッキ層を形成した後または形成する前に前記ポリイミド樹脂前駆体層を加熱イミド化してポリイミド樹脂層にすることにより、電子部品用基材の製造する。

そして、本発明は、金属層との密着性が非常に高く、かつ基材が本来の特性を失うことなく、絶縁性が高い電子部品用基材、電子部品用基材の製造に用いるポリイミド樹脂前駆体溶液を提供することができる。

## 明 紹 書

ポリイミド樹脂前駆体溶液、その溶液を用いた電子部品用基材、およびその基材の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、ポリイミド樹脂層を有する微細加工用の電子部品材料・基材の製造方法に関するものである。

10

## 背景技術

フレキシブルプリント基板、T A B 材料やC S P 材料として銅張のポリイミド基材が使用されているが、機器の小型化や信号の伝達速度の高速化などに伴い高密度微細配線や微細ビアなどの微細加工が必要となり、金属膜の密着強度の高い材料がますます要求されている。

15

従来は、密着強度の高い銅張ポリイミド基材を得るために、ポリイミド表面をイオンポンバードやコロナ放電などの乾式前処理を行った後に、ニッケルやクロムなどの下地金属をスパッターで付着させ、その上に無電解メッキと電解メッキを行って金属膜を形成させる方法が採られている。

20

しかし、この方法では、前処理やスパッターを真空中で行うために高価な機器が必要であり、量産性が低く、コストが高くなり工業的にはあまり有利な方法とは云いがたい。

25

一方、乾式前処理やスパッター処理なしで、触媒付与と無電解メッキや電解メッキで銅張ポリイミドを製造した場合は、高価な機器は不用ではあるが、金属とポリイミドの密着強度が低いため実用上使用できないという問題があった。

基材表面に金属層を形成する手段としては、塩化第一錫を還元剤とする塩化パラジウム触媒を用いる方法があり、最近では、ガラスやセラミックの表面に金属層を形成するために、酸化亜鉛膜と塩化パラジウムの反応でパラジウム触媒を吸着させ、還元剤で還元する方法や酸化亜鉛の光半導体特性を利用し酸化亜鉛に光を照射して、金属イオンを還元する方法がエレクトロニクス実装技術（VOL. 11, No. 6, P 32, 1995）に報告されているが、本方法は酸化亜鉛薄膜が容易に形成でき、かつ密着性の高いガラスやセラミックスなどの無機材料に限定されるため、有機材料に対しては適用できなかった。

また、ポリイミドフィルムの表面をアルカリ加水分解し、ポリアミド酸とした後、硫酸銅や塩化パラジウムを吸着させた後、蟻酸ソーダを還元剤として低圧水銀灯の紫外線を照射する方法（第13回エレクトロニクス実装学会講演集P 183, 1999）が報告されているが、紫外線照射による触媒核の形成に要する時間が非常に長く、かつ還元剤の分解によりNaOHが生成してアルカリ性となり、ポリイミドフィルムが劣化するという問題があった。

さらに、上述の方法は、いずれも基材の表面にのみ金属層が形成される方法のため、金属層が基材の中まで入り込んだいわゆるアンカー効果を得ることができない。

そこで、上述の問題を解決するため、被メッキ物の表面に貴金属の塩を溶解した塗膜を形成したあと、水素、CO、H<sub>2</sub>Sなどの還元性ガスで還元する方法（特公平5-61296号）や還元剤で直接還元可能な金属化合物と接触的にだけ還元可能な金属化合物を組み合わせる方法（特開平5-306469号）が提案されている。

しかしながら、特公平5-61296号に記載の方法は還元性ガスの爆発、毒性など安全面での問題が多く、特開平5-306469号に記

載の方法は金属化合物の添加量が樹脂 100 重量部当たり約 200 重量部と多量に必要なため樹脂の特性（強度、絶縁性など）が失われてしまったり、金属化合物が完全に還元されないまま樹脂中の残り、金属イオンマイグレーションが起こりやすい等絶縁性に問題があった。

5 本発明は、高価な機器を使用することなく、金属層との密着強度が非常に高くかつ、基材が本来の特性を失うことなく、絶縁性が高い電子部品用基材、電子部品用基材の安価な製造方法、電子部品用基材の製造に用いるポリイミド樹脂前駆体溶液を提供することを目的としている。

## 10 発明の開示

本発明におけるポリイミド樹脂前駆体溶液は、パラジウム化合物がポリイミド樹脂前駆体に均一に分散し、かつパラジウム化合物とポリイミド樹脂前駆体とが錯体を形成していることを特徴とするものである。

15 なお、ポリイミド樹脂前駆体として、ポリアミック酸、ポリアミック酸の誘導体の少なくとも 1 種からなるポリイミド樹脂前駆体ワニスを使用し、パラジウム化合物として、パラジウムアセチルアセトン錯体またはパラジウム有機酸塩を使用することが均質なポリイミド樹脂前駆体層を形成する上で好ましい。

20 また、本発明における電子部品用基材は、ポリイミド基材に表面メッキ層を形成した電子部品用基材において、ポリイミド基材と表面メッキ層の間にポリイミド樹脂前駆体溶液を用いて形成されたポリイミド樹脂層を有することを特徴とするものである。

25 また、本発明における電子部品用基材の製造方法は、ポリイミド基材上にパラジウム化合物を含有するポリイミド樹脂前駆体溶液を塗布・乾燥させてポリイミド樹脂前駆体層を形成し、次いで水素供与体の存在下において紫外線を照射しメッキ下地核を形成した後、無電解メッキ処理

によりメッキ下地金属層を形成し、さらに表面メッキ層を形成した後または形成する前に前記ポリイミド樹脂前駆体層を加熱イミド化してポリイミド樹脂層にすることを特徴とするものである。

なお、水素供与体として、水、アルコールまたはアルコール水溶液を5 使用することは、紫外線照射によるパラジウム錯体のパラジウムイオンを効率的かつ安定的にパラジウム金属に還元することができるので好ましい。

#### 図面の簡単な説明

10 図1は、本発明の電子部品用基材の断面図である。

図2は、本発明の電子部品用基材の製造方法を工程順に断面的に示す図であり、(a)はポリイミド基材上にポリイミド樹脂前駆体層を形成した状態を示す断面図、(b)は水素供与体の存在下において紫外線を照射してメッキ下地核を形成した状態を示す断面図、(c)は無電解メッキ処理によりメッキ下地金属層を形成した状態を示す断面図、(d)は表面メッキ層を形成した状態を示す断面図、(e)はポリイミド樹脂前駆体層を加熱イミド化してポリイミド樹脂層にした状態を示す断面図である。

20 図3は、ポリイミド樹脂前駆体溶液にパラジウムアセチルアセトン錯体を添加した場合の粘度変化およびポリイミド樹脂前駆体溶液の粘度変化を示す図である。

図4は、紫外線照射前後におけるポリイミド樹脂前駆体薄膜のパラジウムの結合エネルギー変化を示すXPS分析結果を示す図である。

25 図5は、無電解ニッケルメッキ後のニッケルメッキ下地金属層およびポリイミド樹脂前駆体薄膜の深さ方向のオージェ分析チャート図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態における電子部品用基材1は、図1に示すように、  
ポリイミド基材2と表面メッキ層7との間にあるメッキ下地金属層6の  
一部をポリイミド樹脂前駆体溶液を用いてポリイミド基材2上に新たに  
5 形成されたポリイミド樹脂層に包み込ませた構造になっている。

この実施の形態における電子部品用基材の製造方法は、図2に示すよ  
うに、ポリイミド基材2上にパラジウム化合物4を含有するポリイミド  
樹脂前駆体溶液を塗布・乾燥させてポリイミド樹脂前駆体層3を形成し  
10 (図2 (a))、次いで水素供与体8の存在下において紫外線9を照射  
してパラジウム化合物4中のパラジウムイオンをパラジウム金属に還元  
することによりメッキ下地核5を形成し(図2 (b))、無電解メッキ  
15 処理によりメッキ下地金属層6を形成し(図2 (c))、さらに表面メ  
ッキ層7を形成し(図2 (d))、その後、前記ポリイミド樹脂前駆体  
層を加熱イミド化してポリイミド樹脂層にする(図2 (e))ことによ  
り、電子部品用基材1を製造するものである。

このようにして得られた電子部品用基材(電解銅メッキ厚さ24μm)  
の金属層とポリイミド樹脂層間の密着強度をJ I S C - 6 4 8 1で測定  
した結果、ピール強度は11~14N/cm(1100~1400gf  
20 /cm)であり、従来のスパッター/無電解メッキ/電解メッキによる  
方法で製造した電子部品用基材のピール強度と同等以上であった。

本発明で使用されるポリイミド基材としては、非熱可塑性ポリイミド  
樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂があり、例えば、市販のピロメリット酸  
無水物(PMDA)とオキシジアニリン(ODA)からなるポリイミド、  
ビフェニルテトラカルボン酸無水物(BTDA)とp-フェニレンジア  
25 ミン(PDA)からなるポリイミドおよびこれらのモノマーの共重合体、  
芳香族テトラカルボン酸無水物と分子中に-O-、-CO-、-Si-

等の屈曲基を持った芳香族ジアミン等からなる熱可塑性ポリイミド、さらには脂環式カルボン酸無水物との共重合体などの溶剤可溶型熱可塑性ポリイミドなどが挙げられ、これらのポリイミド基材は電子部品材料分野では主にフィルム状基材として使用される。

5 ポリイミド樹脂前駆体としては、ポリイミド樹脂と同じモノマー成分から得られたポリアミック酸ワニスまたは、分子中に感光性基を含有するポリアミック酸ワニスなどを使用する。例えば、東レ（株）の“トレニース”ワニスや“フォトニース”ワニス、宇部興産（株）の“U-ワニス”などが挙げられ、ポリイミド樹脂前駆体ワニスと溶剤可溶型ポリイミドワニスを混合使用することもできる。

10 溶剤可溶型ポリイミドワニスとしては新日鉄化学製熱可塑性ポリイミドワニス“S P I - 2 0 0 N”などがある。

15 パラジウム化合物としては、パラジウムの各種塩や有機カルボニル錯体があり、パラジウム塩としては塩酸塩、硫酸塩、酢酸塩、亜硫酸塩、クエン酸塩などが挙げられる。また、有機カルボニル化合物としては、アセチルアセトンやジベンゾイルメタンなどの $\beta$ -ジケトン類やアセト酢酸エチルなどの $\beta$ -ケトカルボン酸エステルなどが挙げられる。特に、パラジウム酢酸塩やアセチルアセトン錯体などの有機塩や錯体化合物は入手が容易なことや有機溶媒への溶解性や熱安定性、光反応後に樹脂中に塩素イオン等の無機イオンが残らないことなどから好んで用いられる。

20 前記有機カルボニル錯体はポリイミド樹脂前駆体の溶媒であるn-メチル2-ピロリジノン（NMP）やNN'-ジメチルアセトアミド（DMAc）に溶解した後、ポリイミド樹脂前駆体ワニスに均一に混合・溶解され、例えば、スピンドルコーター、バーコーター、更には、スクリーン印刷などを使ってポリイミド基材の上に薄膜層として塗布され、有機カルボニル錯体の熱分解温度以下、通常は150°C以下の温度で乾燥され

る。

乾燥後のポリイミド樹脂前駆体層の膜厚は通常  $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$  であり、またポリイミド樹脂前駆体層中の錯体濃度は、錯体の種類により異なり、たとえば、パラジウムアセチルアセトン錯体や酢酸パラジウムの場合は 5  $0.1 \sim 1.0$  重量%程度、塩化パラジウムの場合は  $1 \sim 5$  重量%程度が好ましい。

スクリーン印刷法はポリイミド基材上にフォトリソなどの工程を経ずに直接配線や接続バンプなどを形成するのに好ましい。

10 ポリイミド樹脂前駆体とパラジウム化合物との反応により高分子錯体が形成されることは、後述する実施例 12 から実施例 14 に記載のように、ポリイミド樹脂前駆体にパラジウム化合物を添加した時の粘度上昇やゲル形成から明らかである。

15 後述する実施例 12 に記載のように図 3 にポリイミド樹脂前駆体溶液にパラジウムアセチルアセトン錯体を添加した場合の粘度変化およびポリイミド樹脂前駆体溶液の粘度変化を示す。

また、パラジウムアセチルアセトン錯体の代わりに、酢酸パラジウムや塩化パラジウムを添加した場合にも同様の傾向が見られる。しかし、後述する比較例 8 に記載のように、パラジウムアセチルアセトン錯体の代わりに銅 (II) アセチルアセトン錯体を添加した場合は、溶液の粘度変化やゲル化現象は全く起こらない。

20 従って、ポリイミド樹脂前駆体とパラジウム化合物との反応による高分子錯体の形成はパラジウムイオンに特有のものであり、パラジウムイオンがポリイミド樹脂前駆体の官能基と反応して、ポリマー分子中にパラジウムイオンが配位した錯体を形成し、一つの成分として取り込まれた状態にあるものと考えられる。

25 すなわち、ポリイミド基材表面に塗布・乾燥して形成されたポリイミ

ド樹脂前駆体層においては、パラジウムイオンが単に均一に分布しているだけでなく、ポリイミド樹脂前駆体層表面にあるポリマー分子の一成分として表面にも露出するように分布していると考えられる。

実際に、後述する実施例1に記載のように、図4に示すポリイミド樹脂前駆体層表面のXPS測定結果および図5に示すオージェスペクトル測定の結果から、これらのパラジウム錯体がポリイミド樹脂層表面および樹脂層の深さ方向にも均一に存在していることが確認されている。

本発明で使用する紫外線としては、水銀紫外線ランプや紫外線レーザー発生装置から放射される波長450 nm以下の紫外線が使用でき、370 nm以下の紫外線が有効であり、254 nmの紫外線が特に有効である。紫外線ランプとしては市販の低圧水銀灯が好んで使用される。

図4に示すポリイミド樹脂前駆体層表面のXPSの測定結果より、パラジウムイオンがパラジウム金属に還元されていることがわかる。すなわち、紫外線を照射するとパラジウム高分子錯体化合物が光を吸収して励起され、励起錯体分子中のパラジウムイオンが水素供与体の存在下でパラジウム金属まで還元され下地メッキ核が形成される。

なお、錯体化合物の光反応を促進するために、金属とポリイミドとの密着性などに殊更の悪影響がない限り、増感剤を添加することもできる。

水素供与体としては、水、アルコールさらにアルコール水溶液などがあるが、特に、上記の紫外線波長域に紫外線吸収があまりなく、ポリイミド樹脂前駆体層表面と適度な濡れ性を有するアルコール水溶液が好んで用いられる。なお、金属イオンを金属に還元する反応は、酸素があると反応が阻害されるので、紫外線照射時は空気（酸素）を遮断することが好ましい。通常は水素供与体の中にポリイミド基材を浸漬させた状態で照射するが、水素供与体が水の場合は水中照射などで外部から水分を供給しながら照射することのほかにポリイミド樹脂前駆体層にあらかじ

め水分を十分に吸着させて利用することは可能である。

なお、紫外線の照射時間は紫外線の照射強度によって異なるが、紫外線ランプからの紫外線照射では、通常の照射時間は1分～20分間程度、レーザー発生装置からの紫外線照射の場合は通常の照射時間は60秒以内である。紫外線照射量としては、オーク製作所製紫外線照度計UV-02で測定した場合、 $500 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$  程度であり、特に、 $1500 \sim 900 \text{ mJ/cm}^2$  程度が好ましい。照射量が多すぎるとポリマー自体の損傷なども起こるので好ましくない。

紫外線照射されたポリイミド樹脂前駆体層を有するポリイミド基材は、  
10 メッキ下地核を触媒として無電解メッキ処理が行われメッキ下地金属層  
が形成された後、無電解銅メッキ処理や電解銅メッキ処理などで必要な  
15 金属膜厚さになるまで金属メッキが行われ、水洗・乾燥後、窒素雰囲気  
中で400℃まで加熱され、イミド化される。なお、加熱イミド化は無  
電解メッキ処理による下地金属層形成後であれば、電解メッキ前後のい  
ずれの段階で行ってもよい。

下地金属層を形成するための無電解メッキ浴としては、特に制限され  
ないが、金属イオンに対するバリア性とポリイミド樹脂前駆体の耐薬品  
性（耐アルカリ性）から考えて通常は中性から弱酸性の次亜りん酸塩系  
やジメチルアミノポラン系のニッケルメッキ浴が好んで用いられる。ま  
た、電解メッキ浴には通常の電解銅メッキや電解ニッケルメッキ浴など  
20 を用いることができる。

上述の方法で得られた電子部品用基材（電解銅メッキ厚さ $18 \mu\text{m}$ ）  
25 を用いて、フォトリソエッティング法で $L/S = 100/100 (\mu\text{m})$  の配線を作成し、配線以外の部分のポリイミド樹脂前駆体層をエッティングで除去した後、線間絶縁抵抗をJISC-5016で測定したところ、  
1.  $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  という高い絶縁抵抗が得られた。

本発明で得られる電子部品用基材は、メッキ下地核がポリイミド樹脂内に存在しているため、そのアンカー効果によりメッキ下地金属層とポリイミド樹脂との密着強度が非常に高い。また、配線形成後の線間絶縁性にも優れており、微細加工用の電子部品材料として十分使用できるものである。

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

### 実施例 1

市販のパラジウムアセチルアセトン錯体（以下パラジウム錯体と略す）をn-メチル2-ピロリジノン（以下NMPと略す）に溶解した溶液を東レ（株）のポリイミド樹脂前駆体ワニス“トレニース”#3000に添加し、ワニス溶液当たりのパラジウム錯体の含有量が1wt/vol%になるようワニス溶液を調整した。このワニス溶液はポリイミド樹脂前駆体あたりほぼ5wt%のパラジウム錯体を含有している。

なお、1wt/vol%とは、例えば、パラジウム錯体0.01gが“トレニース”ワニス溶液1mlに溶解した濃度を意味する。

次いで、宇部興産（株）のポリイミド基材“ユーピレックス-S”的試片 $10 \times 10 \text{ cm}$ （厚さ $50 \mu\text{m}$ ）を1%NaOH水溶液および1%HCl水溶液で処理し、純水で洗浄し乾燥した後、前記ワニス溶液をバーコーターで塗布し、室温および $120^\circ\text{C}$ で乾燥し、塗膜の厚さが約 $5 \mu\text{m}$ の基材を得た。基材表面をXPS分析した結果は図4に示すとおりであり、表面にパラジウムイオンの存在が認められた。

前記基材上に水を滴下し、石英板の間に挟み水膜を形成した状態で、低圧水銀灯を用いて紫外線を3分間照射した。紫外線の照射量はオーパー製作所製の照度計“UV-02”で測定した結果、 $4500 \text{ mJ/cm}^2$ であった。基材表面をXPS分析した結果は図4に示すように、パラジウム金属が検出され、パラジウムイオンがパラジウム金属に還元されて

いることが判る。

次いで、紫外線を照射した基材を65°Cに加温されたメルテック(株)の次亜りん酸ソーダを還元剤とした無電解ニッケルメッキ浴“エンプレートNi-426”(PH=6~7)に5分間浸漬させたところ、紫外線照射部に均一な金属光沢のあるメッキ層が形成された基材を得た。前記基材を水洗し乾燥させ、メッキ下地層を形成した。得られた基材のニッケルメッキ部およびポリイミド樹脂前駆体層のオージェスペクトルを測定した結果は図5に示すように、ニッケルがポリイミド樹脂前駆体層の深部まで検出された。

さらに、電解銅メッキ浴で電流密度3.3A/dm<sup>2</sup>の電解メッキを行い、銅膜厚24μmの銅被覆ポリイミド基材を得た。

前記基材を窒素雰囲気中において、150°Cで乾燥した後、さらに400°Cまで加熱し、400°Cで15分間保持してポリイミド樹脂前駆体層をイミド化した後、20°Cまで冷却した。

得られた基材の金属部とポリイミド樹脂層間のピール強度をJIS C-6481で定められた方法で測定した結果、14N/cm(1400gf/cm)であった。

### 実施例2

実施例1のポリイミド樹脂前駆体液のパラジウム錯体の含有量を0.5wt/vol%に変更し、同様の処理を行い、銅膜厚22μmの電子部品用基材を得た。得られた基材の金属部とポリイミド樹脂層間のピール強度をJIS C-6481で定められた方法で測定した結果、12N/cm(1200gf/cm)であった。

### 実施例3

実施例1の紫外線照射量を7500mJ/cm<sup>2</sup>に変更し、同様の処理を行った。

## 実施例 4

実施例 1 の紫外線照射量を  $9000 \text{ mJ/cm}^2$  に変更し、同様の処理を行った。

## 実施例 5

5 実施例 1 のポリイミド樹脂前駆体液のパラジウム錯体の含有量を  $0.5 \text{ wt/vol\%}$  に、紫外線照射量を  $7500 \text{ mJ/cm}^2$  に変更し、同様の処理を行った。

## 実施例 6

10 実施例 1 のポリイミド樹脂前駆体液のパラジウム錯体の含有量を  $0.5 \text{ wt/vol\%}$  に、紫外線照射量を  $9000 \text{ mJ/cm}^2$  に変更し、同様の処理を行った。

実施例 1 から実施例 6 の銅膜厚およびピール強度を表 1 に示す。

表 1

実施例 No.	パラジウム錯体含有量 wt/vol\%	紫外線照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	銅膜厚 μm	ピール強度 N/cm
				15
20	1.0	4500	24	14
	0.5	4500	22	12
	1.0	7500	24	14
	1.0	9000	24	13.5
	0.5	7500	20	11
	0.5	9000	20	11.5

## 実施例 7

市販の酢酸パラジウムを NMP に溶解した溶液を、東レ（株）のポリイミド樹脂前駆体ワニス “トレニース” #3000 に添加し、酢酸パラジウム含有量が  $1 \text{ wt/vol\%}$  になるようにワニス溶液を調整した。

次いで、宇部興産（株）のポリイミド基材“ユーピレックス-S”の試片 $10 \times 10 \text{ cm}$ （厚さ $5.0 \mu\text{m}$ ）を $1\% \text{NaOH}$ 水溶液および $1\% \text{HCl}$ 水溶液で処理し、純水で洗浄し乾燥した後、前記ワニス溶液を塗布し、 $120^\circ\text{C}$ で乾燥し、塗膜の厚さが $4 \mu\text{m}$ の基材を得た。

5 前記基材上に $20\%$ エタノール水溶液を滴下し、石英板の間に挟みエタノール水溶液膜を形成した状態で、低圧水銀灯を用いて紫外線を3分間照射した。

以下、実施例1と同様の処理を行った。

#### 実施例8

10 実施例7の酢酸パラジウム含有量を $0.5 \text{ wt/vol\%}$ に変更し、同様の処理を行った。

実施例7および実施例8の銅膜厚およびピール強度を表2に示す。

表2

実施例 No.	酢酸パラジウム含有量 wt/vol\%	紫外線照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	銅膜厚 $\mu\text{m}$	ピール強度 N/cm
7	1.0	4500	24	14
8	0.5	4500	24	13.5

#### 実施例9

20 実施例1の宇部興産（株）のポリイミド基材“ユーピレックス-S”を東レデュポン（株）のポリイミドフィルム“カプトンEN”に変更し、同様の処理を行った。得られた電子部品用基材の銅膜厚およびピール強度を表3に示す。

表3

実施例 No.	パラジウム錯体含有量 wt/vol%	紫外線照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	銅膜厚 μm	ピール強度 N/cm
9	1.0	4500	23	13.5

## 5 実施例10

実施例1の東レ（株）のポリイミド樹脂前駆体ワニス“トレニース”  
に新日本製鐵化学（株）の熱可塑性ポリイミドワニス“S P I - 2 0 0  
N”を同量混合した混合物に、パラジウム錯体のNMP溶液を添加し、  
パラジウム錯体の含有量が1wt/vol%になるようワニス溶液を調  
整した。  
10

次いで、純水で洗浄し乾燥した東レデュポン（株）のポリイミド基材  
“カプトンE N”（厚さ50μm）上に、前記ワニス溶液を塗布し、1  
20℃で乾燥し、厚さが3μmのポリイミド樹脂前駆体と熱可塑性ポリ  
イミドからなる薄膜層を有する基材を得た。

15 前記基材上に20%エタノール水溶液を滴下し、石英板の間に挟みエ  
タノール水溶液膜を形成した状態で、低圧水銀灯を用いて紫外線を3分  
間照射した。紫外線の照射量はオーク製作所製の照度計“UV-02”  
で測定した結果、7500mJ/cm<sup>2</sup>であった。

以下、実施例1と同様の処理を行った。得られた電子部品用基材の銅  
20 膜厚およびピール強度を表4に示す。

表4

実施例 No.	パラジウム錯体含有量 wt/vol%	紫外線照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	銅膜厚 μm	ピール強度 N/cm
1.0	1.0	7500	20	11.5

## 実施例 1 1

市販の塩化パラジウム 5 %水溶液をNMPに溶解した溶液を、東レ(株)のポリイミド樹脂前駆体ワニス“トレニース”#3000に添加し、塩化パラジウム含有量が1 w.t./v o l %になるよう調整した。前記溶液を添加すると添加部所がゲル化するため、NMP溶媒をさらに添加し、80°Cに加温し、濃度が均一になるまで約1時間攪拌した。

以下、実施例 1 と同様の処理を行った。得られた電子部品用基材の銅膜厚およびピール強度を表 5 に示す。

〔表 5〕

実施例 No.	塩化パラジウム含有量 w t / v o l %	紫外線照射量 m J / c m <sup>2</sup>	銅膜厚 μ m	ピール強度 N / c m
1 1	1. 0	4 5 0 0	2 0	1 1

## 実施例 1 2

NMP (2 g) に、東レ(株)のポリイミド樹脂前駆体ワニス“トレニース”#3000 (1 g) とパラジウムアセチルアセトン錯体を混合し、溶液の粘度変化を調べた。その結果、図 3 に示すように、混合直後と30分経過後の溶液状態に大きな変化は見られなかったが、その後粘度は急激に増大しており、高分子錯体が形成されたことが判る。

宇部興産(株)のポリイミド基材“ユーピレックス-S”の試片 10 × 10 cm (厚さ 50 μ m) を 1% NaOH 水溶液および 1% HCl 水溶液で処理し、純水で洗浄し乾燥した後、“トレニース”ワニスとパラジウムアセチルアセトン錯体の混合溶液を塗布し、120°Cで乾燥後、水膜で空気を遮断した状態で低圧水銀灯の紫外線 (7500 m J / c m<sup>2</sup>) を照射し、65°Cに加温されたメルテック(株)の次亜りん酸ソーダを還元剤とした無電解ニッケルメッキ浴“エンプレート Ni-4

26" (PH=6~7) に浸漬させた結果を表6に示す。

表中の濃度とはワニス溶液当たりのパラジウムアセチルアセトン錯体の濃度%であり、溶解量とはパラジウムアセチルアセトン錯体の溶解量である。また、溶解性とは前記溶液がゲル化した場合、ポリイミド基材に塗布できるように80°Cに加温しNMPを追加して溶解させるために必要なNMP量である。

表6

濃度(%)	溶解量(g)	NMP量(g)	溶液状態	溶解性	メッキ性
1.0	0.01	2.0	ゲル状	12gで溶解	○
0.5	0.005	2.0	ゼリー状	6gで溶解	○
0.1	0.001	2.0	粘度上昇	追加不要	○

ここで、メッキ性の○は、10~1.5分間で試料表面全体にニッケルメッキが良好に（むらなく一様に）形成されたことを意味する。

### 実施例13

NMP (2g) に前記ワニス溶液 (1g) と酢酸パラジウムを混合し、実施例12と同様に溶液の粘度変化を調べた結果を表7に示す。なお、混合直後と1時間経過後の溶液状態に大きな変化は見られなかったが、その後粘度は急激に増大した。このことは高分子錯体が形成されたことを意味する。

表中の濃度とはワニス当たりの酢酸パラジウムの濃度%であり、溶解量とは酢酸パラジウムの溶解量である。また、溶解性とは前記溶液がゲル化した場合、ポリイミド基材に塗布できるように80°Cに加温しNMPを追加して溶解させるために必要なNMP量である。

表 7

濃度(%)	溶解量(g)	NMP量(g)	溶液状態	溶解性	メッキ性
1.0	0.01	2.0	ゲル状	12gで溶解	○
0.5	0.005	2.0	ゼリー状	6gで溶解	○
0.1	0.001	2.0	粘度上昇	追加不要	○

## 実施例 14

ワニス溶液(1g)と5%塩化パラジウム水溶液を混合し、実施例1  
2と同様に溶液の粘度変化を調べた結果を表8に示す。

なお、凝集とはワニス溶液5%塩化パラジウム水溶液を混合した後、急速にゲル化したことをいう。このような状態変化より、粘度は急激に増大しており、高分子錯体が形成されたことが判る。

表中の濃度とはワニス溶液当たりの塩化パラジウムの濃度%であり、溶解量とは塩化パラジウムの溶解量である。また、溶解性とは前記溶液がゲル化した場合、ポリイミド基材に塗布できるように80℃に加温しNMPを追加して溶解させるために必要なNMP量である。

表 8

濃度(%)	溶解量(g)	溶液状態	溶解性	メッキ性
5.0	0.05	凝集	4gで溶解	○
1.0	0.01	凝集	2gで溶解	○

## 比較例 1

実施例1において、紫外線を照射せず、その他は同様の作業を行った。

## 比較例 2

実施例2において、紫外線を照射せず、その他は同様の作業を行った。

## 比較例 3

実施例 7において、紫外線を照射せず、その他は同様の作業を行った。

比較例 4

実施例 11において、紫外線を照射せず、その他は同様の作業を行った。

5 比較例 5

実施例 1において、水膜で空気を遮断せずに空中で紫外線を照射し、その他は同様の作業を行った。

比較例 6

10 実施例 1において、加熱によるイミド化を行わず、その他は同様の作業を行った。

比較例 7

実施例 3において、加熱によるイミド化を行わず、その他は同様の作業を行った。

15 比較例 1から 7 の結果を表 9 に示す。比較例に示すように、紫外線を照射しなかったり、水素供与体が存在しない状態で紫外線を照射した場合は、パラジウムイオンがパラジウム金属に完全に還元されないため、無電解メッキ処理によりメッキ下地金属層が形成されなかった。また、加熱によるイミド化を行わない場合は、ポリイミド樹脂前駆体層にある  
20 メッキ下地核が充分に捕捉されないため、電子部品用基材（電解銅メッキ厚さ 24  $\mu\text{m}$ ）の金属層とポリイミド樹脂層間の密着強度が低かった。

表9

比較例 No.	無電解メッキ性	電解メッキ性	ピール強度
1	×	×	—
2	×	×	—
3	×	×	—
4	△ (むらあり)	×	—
5	△ (むらあり)	×	—
6	○	○	0.3N/cm
7	○	○	0.25N/cm

ピール強度におけるーとは、メッキが完全に付着せずピール強度が測定できなかったことを意味する。

#### 比較例 8

実施例 12において、パラジウムアセチルアセトン錯体に変えて、銅 (II) アセチルアセトン錯体を用いて、溶液の濃度変化を調べた結果を表10に示す。この場合、溶液の状態は粘度変化もゲル化も観測されず、24時間経過後も粘度に変化は現れなかった。すなわち、銅 (II) アセチルアセトン錯体を用いると錯体の形成が起こらないものと考えられる。

表中の濃度とはワニス溶液当たりの銅 (II) アセチルアセトン錯体の濃度%であり、溶解量とは銅 (II) アセチルアセトン錯体の溶解量である。

〔表10〕

5

濃度(%)	溶解量(g)	NMP量(g)	溶液状態
1.0	0.01	3.0	液状
0.5	0.005	3.0	液状
0.1	0.001	3.0	液状

### 産業上の利用可能性

本発明は、パラジウム化合物がポリイミド樹脂前駆体に均一に分散し、かつパラジウム化合物とポリイミド樹脂前駆体とが錯体を形成している  
10 ポリイミド樹脂前駆体溶液であるため、均質なポリイミド樹脂前駆体層を提供できる。

また、本発明は、ポリイミド基材と表面メッキ層の間に前記ポリイミド樹脂前駆体溶液を用いて形成されたポリイミド樹脂層を有するように構成されているため、メッキ下地金属層とポリイミド樹脂との密着強度  
15 が非常に高い電子部品用基材を提供できる。

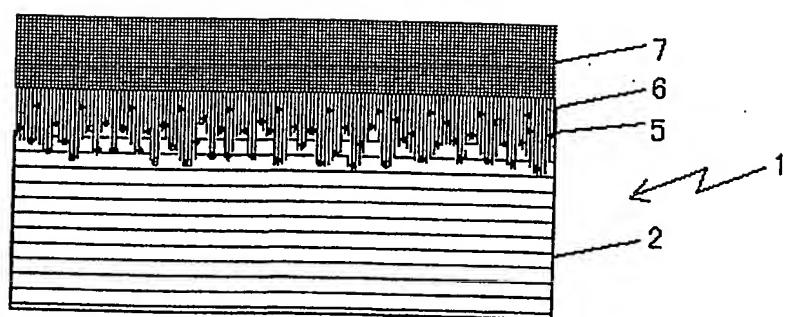
さらに、本発明は、ポリイミド基材上にパラジウム化合物を含有する  
ポリイミド樹脂前駆体溶液を塗布・乾燥させてポリイミド樹脂前駆体層を形成し、水素供与体の存在下において紫外線を照射しメッキ下地核を形成した後、無電解メッキ処理によりメッキ下地金属層を形成し、次いで表面メッキ層を形成した後または形成する前に前記ポリイミド樹脂前駆体層を加熱イミド化してポリイミド樹脂層にするようにしているため、  
20 メッキ下地核がポリイミド樹脂内に存在しているため、そのアンカー効果によりメッキ下地金属層とポリイミド樹脂との密着強度が非常に高い電子部品用基材を提供できる。

## 請求の範囲

1. パラジウム化合物がポリイミド樹脂前駆体に均一に分散し、かつパラジウム化合物とポリイミド樹脂前駆体とが錯体を形成していることを特徴とするポリイミド樹脂前駆体溶液。
- 5 2. ポリイミド樹脂前駆体が、ポリアミック酸、ポリアミック酸の誘導体の少なくとも1種からなるポリイミド樹脂前駆体ワニスであることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド樹脂前駆体溶液。
- 10 3. パラジウム化合物が、パラジウムアセチルアセトン錯体またはパラジウム有機酸塩であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリイミド樹脂前駆体溶液。
4. ポリイミド基材に表面メッキ層を形成した電子部品用基材において、前記ポリイミド基材と表面メッキ層の間に請求項1に記載のポリイミド樹脂前駆体溶液を用いて形成されたポリイミド樹脂層を有することを特徴とする電子部品用基材。
- 15 5. ポリイミド基材上にパラジウム化合物を含有するポリイミド樹脂前駆体溶液を塗布・乾燥させてポリイミド樹脂前駆体層を形成し、次いで水素供与体の存在下において紫外線を照射しメッキ下地核を形成した後、無電解メッキ処理によりメッキ下地金属層を形成し、さらに表面メッキ層を形成した後または形成する前に前記ポリイミド樹脂前駆体層を加熱イミド化してポリイミド樹脂層にすることを特徴とする電子部品用基材の製造方法。
- 20 6. 水素供与体が、水、アルコールまたはアルコール水溶液であることを特徴とする請求項5に記載の電子部品用基材の製造方法。

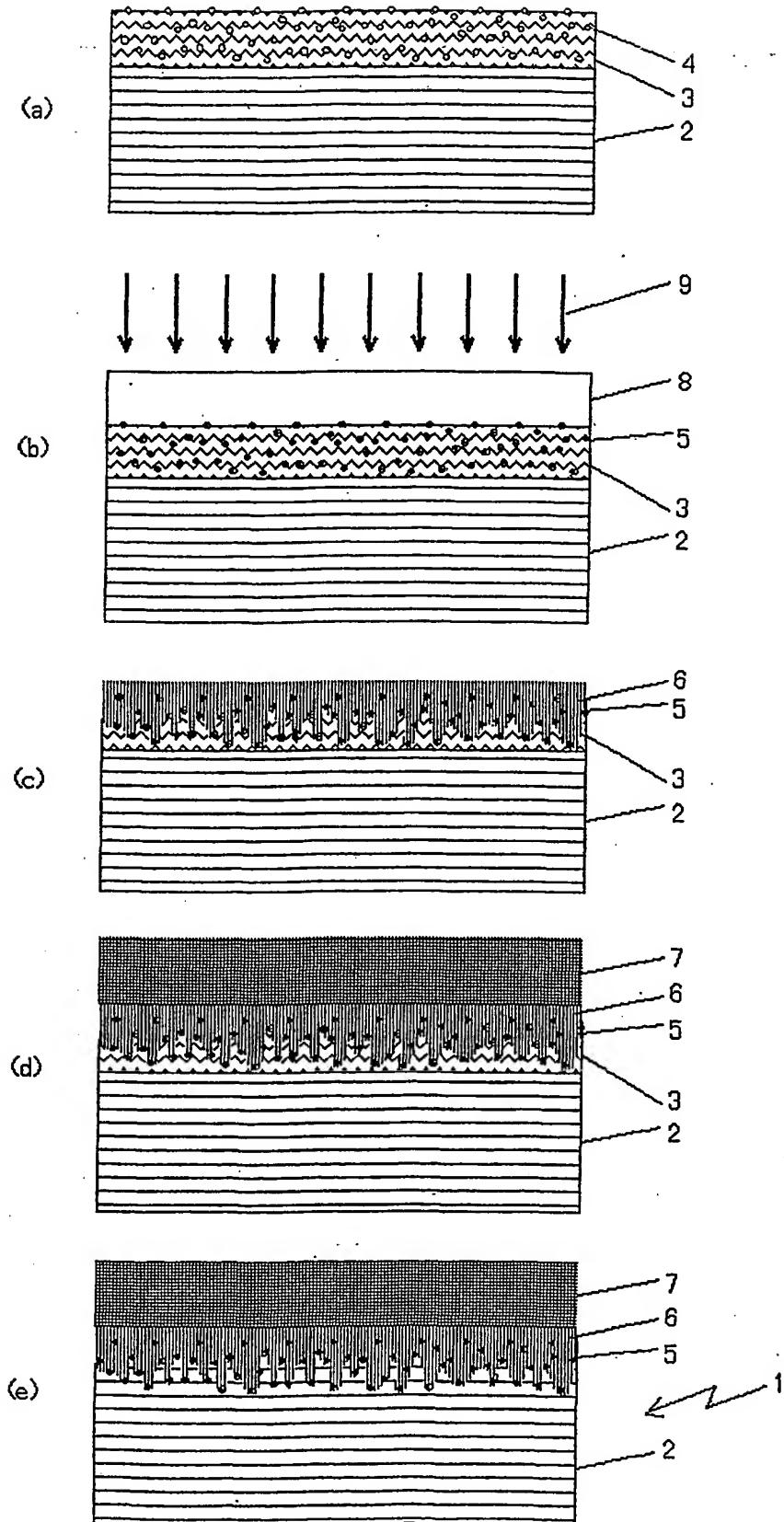
1/5

図 1



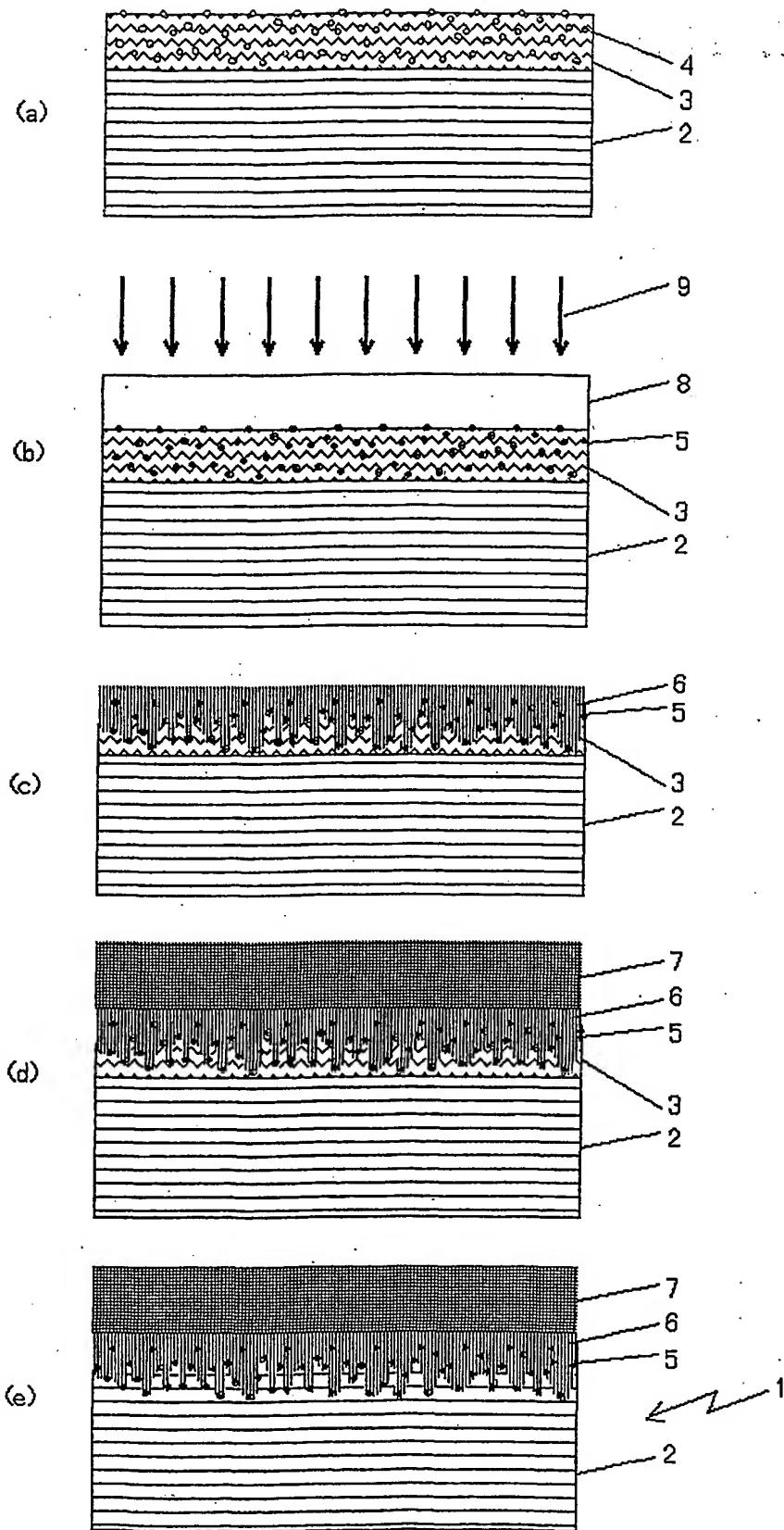
2/5

図2



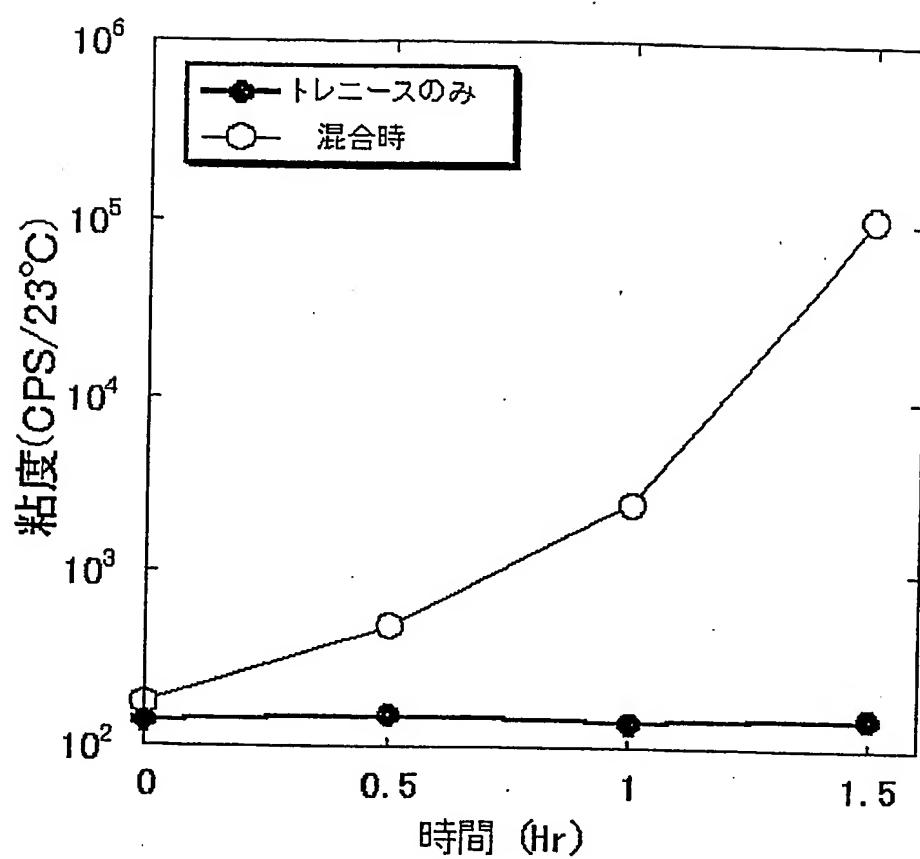
2/5

図 2



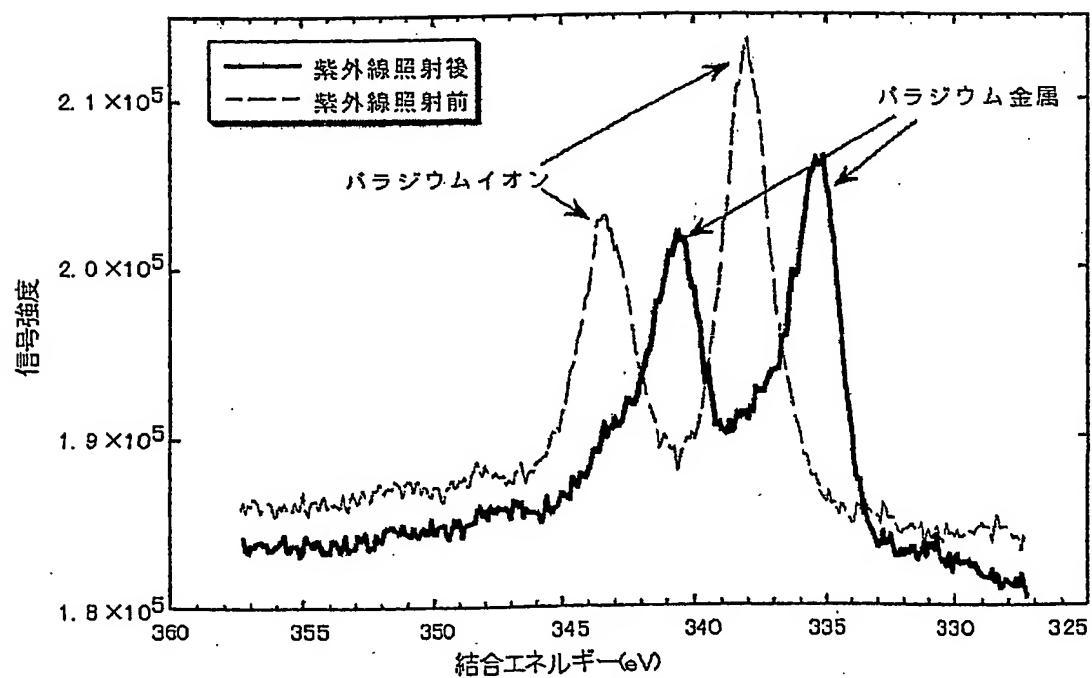
3/5

図3



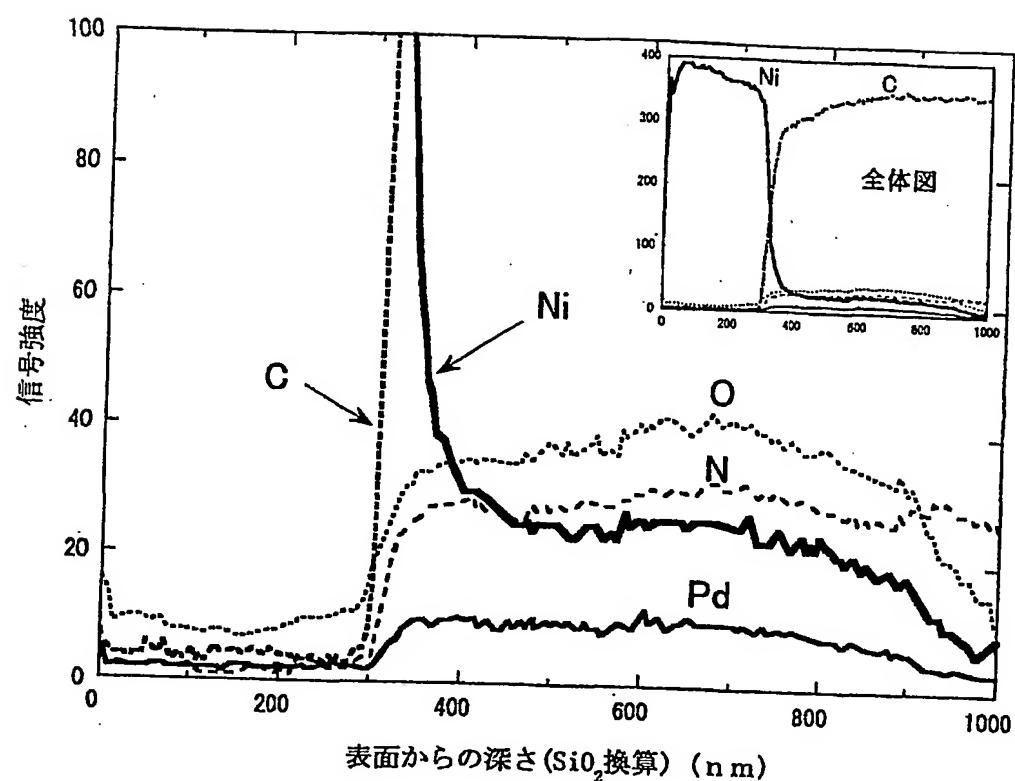
4/5

図4



5/5

図5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11613

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1<sup>7</sup> C08L79/08, C08K 5/00, C23C18/20,  
H01B 5/14, H01B13/00, H05K 1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1<sup>7</sup> C08L79/00-79/08, C08K 3/00-13/08,  
C23C18/20, H01B 5/14, H01B13/00, H05K 1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-216225 A (Toray Industries, Inc.), 15 August, 1995 (15.08.1995), Claims; Columns 15, 20 (Family: none)	1-4
X	JP 5-306469 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 19 November, 1993 (19.11.1993), Claims; Columns 14 to 16, 19; example 1 (Family: none)	1-4
X	US 5175399 A (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), 29 December, 1992 (29.12.1992), Claims; column 6, line 47; column 7, line 13; column 7, line 33 & JP 3-208393 A	1,2
PA	JP 2001-73159 A (Nippon Rironaale K.K.), 21 March, 2001 (21.03.2001), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 7-70762 A (Ube Industries, Ltd.), 14 March, 1995 (14.03.1995), Full text (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 January, 2002 (30.01.02)Date of mailing of the international search report  
12 February, 2002 (12.02.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11613

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 233145 A1 (CIBA-GEIGY AG), 19 August, 1987 (19.08.1987), Full text & JP 62-192584 A & US 5045436 A	1-6
A	JP 60-97506 A (Nissan Sekiyu Kagaku Kogyo K.K.), 31 May, 1985 (31.05.1985), Full text (Family: none)	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11613

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject-matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

For the reason indicated below, a group of inventions of claims 1-3 and a group of inventions of claims 4-6 are not so linked as to form a single general invention concept.

The feature common to the two groups of inventions is a polyimide resin precursor solution containing a palladium compound, but this solution is disclosed in JP 7-216225 A (Toray Industries, Inc.), 1995. 08. 15, thus being not novel.

There is therefore no common feature considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, and no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13.1 between the different inventions can be seen.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08L79/08, C08K5/00, C23C18/20,  
H01B5/14, H01B13/00, H05K1/03

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08L79/00-79/08, C08K3/00-13/08,  
C23C18/20, H01B5/14, H01B13/00, H05K1/03

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-216225 A (東レ株式会社) 1995. 08. 15 特許請求の範囲、第15欄、第20欄 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 5-306469 A (日清紡績株式会社) 1993. 11. 19、特許請求の範囲、第14-16欄、第19欄、実施例1 (ファミリーなし)	1-4
X	US 5175399 A (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha) 1992. 12. 29, Claims、第6欄47行目、第7欄第13行目、第7欄第33行目 & JP 3-208393 A	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 01. 02

国際調査報告の発送日

12.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455



C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
P A	JP 2001-73159 A (日本リーロナール株式会社) 2001. 03. 21、全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-70762 A (宇部興産株式会社) 1995. 03. 14、全文 (ファミリーなし)	1-6
A	EP 233145 A1 (CIBA-GEIGY AG) 1987. 08. 19 全文 & JP 62-192584 A & US 5045436 A	1-6
A	JP 60-97506 A (日産石油化学工業株式会社) 1985. 05. 31、全文 (ファミリーなし)	1-6

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をできる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1 - 3 に記載の発明と請求の範囲 4 - 6 に記載の発明は、以下の理由により単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。  
 すなわち、請求の範囲 1 - 3 に記載の発明と請求の範囲 4 - 6 に記載の発明との共通の事項は、パラジウム化合物を含有するポリイミド樹脂前駆体溶液であるが、該溶液は、JP 7-216225 A (東レ株式会社) 1995. 08. 15 に開示されており、新規でない。

それ故、PCT 規則 13.2 の第 2 文の意味において特別な技術的事項と考えられる共通する事項は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT 規則 13.1 の意味における技術的な連関を見いだすことはできない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。